

09.11.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年 1 2 月 2 5 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 4 3 1 3 4 4  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 4 3 1 3 4 4 ]

REC'D 04 JAN 2005

WIPO

PCT

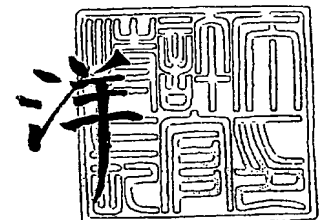
出 願 人            東 芝 電 池 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 2 月 1 7 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出 証 番 号    出 証 特 2 0 0 4 - 3 1 1 5 7 3 3

【書類名】 特許願  
【整理番号】 003075A  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H01M 4/06  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社  
    【氏名】 小林 一成  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社  
    【氏名】 前田 睦宏  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社  
    【氏名】 古越 芳樹  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000003539  
    【氏名又は名称】 東芝電池株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100088487  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 松山 允之  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 087469  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9911905

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

亜鉛に Bi を添加した板状の亜鉛合金負極材料を、120℃～210℃の温度でプレス成形することにより、8～25  $\mu$ m の平均結晶粒径を有する負極材料の電池用容器を作成することを特徴とする電池用負極缶の製造方法。

## 【請求項 2】

亜鉛を主成分とし、Bi を添加した、実質的に鉛を添加しない電池用負極材料であって、Bi の添加量が 0.01 質量%以上 0.7 質量%以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の電池用負極缶の製造方法。

## 【請求項 3】

Bi 以外に Mg を 0.0003 質量%以上 0.003 質量%以下併用添加したことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電池用負極缶。

## 【請求項 4】

請求項 1、請求項 2 もしくは請求項 3 に記載の負極缶を用いたマンガン乾電池。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】電池用負極缶の製造方法およびマンガン電池

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、負極活物質材料である亜鉛に鉛を添加・使用せず、従来に比べて低公害である電池用負極缶およびマンガン乾電池の製造方法に関する。

## 【背景技術】

【0002】

従来の電池用負極活物質材料である亜鉛には、電池電解液に対して耐食性を付与させる目的で鉛が添加・使用されているのが一般的である。特に中性から酸性系電解液を利用した電池、たとえばマンガン乾電池においては負極亜鉛に対して0.15~0.5質量%の鉛が添加されている。さらに円筒形マンガン乾電池においては負極亜鉛材料を板状から円筒形に100℃から260℃の温度範囲で押し出し加工して製造されるのが一般的であった。負極亜鉛材料に添加されている鉛は耐食性および加工性を付与させるのに極めて優れた材料であった。しかしながら、鉛は環境汚染物質の一つであり、鉛を添加しない負極亜鉛材料の提供が望まれており、開発が進められている。

【0003】

従来から、鉛を添加しない負極亜鉛活物質材料に耐食性と加工性の付与をポイントとして技術開発がされているが、その両方を十分に満足するには至っておらず未だ電池は提供されていない。例えば、従来から耐食性試験・評価においてはマンガン電池用電解液に負極亜鉛板を浸した後の重量減による腐食試験が実施されている。材料の評価方法としては妥当であるが実際の電池を考慮した場合には電池の放電反応に伴う負極亜鉛材料の消耗過程が考慮されておらず、また長期貯蔵時における正極合剤（二酸化マンガンを電解液と導電剤）から溶出する不純物については考慮されていなかった。

【0004】

従来、鉛のような有害物質に着目し、鉛に代わる添加材料を開発した例として、亜鉛にインジウム及びアルミニウムとガリウムの少なくともいずれか一方を添加した合金を負極缶として使用することが知られている（特許文献1参照。）。この技術は、負極亜鉛材料の結晶粒径と耐食性に着目して成されたものであり。耐食性についてはインジウムの最大添加で0.82mg/cm<sup>2</sup>と鉛添加亜鉛材料と同等の材料が得られているが、耐食性を使用した試験液には不可避的な不純物、Ni、Co、Cuが含まれるものの、実際に電池を長期間貯蔵した状態や電池放電時の亜鉛缶反応面の消耗が想定されてないことから、実用電池向けの負極材料として不十分であった。

【0005】

また、正極活物質である二酸化マンガンを含有されるニッケル、コバルト及び銅の含有量を制限し、かつ、亜鉛からなる負極活物質材料に、ビスマスを追加して、腐食防止を行うことも知られている（特許文献2参照。）。しかしながら、この技術によれば、負極材料のミクロ構造に関し何らの考慮を払うことなく検討された結果、負極亜鉛缶の加工過程で結晶間に生じるクラックを制御することができないといった問題があり、結果として十分な電池の長期品質信頼性を維持するには至らないといった問題があった。この原因としては、クラックが発生する部位において、正極合剤から溶出する不純物による腐食進行を十分に抑制することができず、さらには電池放電反応に伴う負極缶反応面の消耗過程が考慮されていなかった結果、負極缶材料に加え、防食剤の追加が必要であった。

【特許文献1】特開平6-196156号公報

【特許文献2】特開平7-45272号公報

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者らは、マンガン乾電池における上記問題を解決すべく検討した結果なされたもので、従来に比べ耐腐食性の改善された信頼性の高い実用的な電池用負極缶およびマンガン乾電池を提供することを目的としている。

#### 【課題を解決するための手段】

##### 【0007】

本発明は、マンガン乾電池の上記課題を解決するために種々検討した結果、負極容器の金属組織の平均粒径とそのばらつきが、耐腐食性に関係があることを発見しその製造方法を検討することで本発明を完成するに到ったものである。

##### 【0008】

すなわち、第1の本発明は、亜鉛を主成分とし、ビスマスを追加した、実質的に鉛を含まない電池用負極材料であって、120℃から210℃の温度範囲でプレス成形・深絞り加工することで負極缶の平均結晶粒径が、8～25 $\mu\text{m}$ の範囲に制御することが可能であることを特徴とする電池用負極缶の製造に関するものである。

##### 【0009】

前記第1の本発明において、前記ビスマスの添加量が0.01質量%以上0.7質量%以下であることが望ましい。

##### 【0010】

第2の本発明は、亜鉛を主成分とし、ビスマスを追加した、実質的に鉛が添加されていない電池用負極缶の平均結晶粒径が、8～25 $\mu\text{m}$ の範囲にありものを電池容器として用いたことを特徴とするマンガン乾電池である。

##### 【0011】

前記第2の本発明において、前記電池用負極材料において、前記ビスマスの添加量が、0.01%質量%以上0.7質量%以下であることが望ましい。

#### 【発明の効果】

##### 【0012】

本発明によって鉛を追加せずに加工性及び耐食性を改善した電池用負極亜鉛材料を実現することができ、従来よりも低公害の電池を提供することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0013】

以下本発明を実施の形態について、さらに詳細に説明する。

マンガン乾電池は、亜鉛を主要成分とする負極活物質材料と、二酸化マンガンを主要成分とする正極活物質材料と、塩化亜鉛及び塩化アンモニウムを主成分とする電解液とを電要素とする電池であり、マンガン乾電池の概略断面図である図1に示すような構造を備えている。図中、符号1は負極亜鉛缶、2はセパレータ、3は正極合剤、4は集電用炭素棒、5は封口体、6は正極端子板、7は負極端子板、8は絶縁チューブ、9は外装缶である。また集電用炭素棒4周辺と封口体5の接面にアスファルト系シール剤または化学合成されたシール剤を塗布し、圧入された集電用炭素棒4と封口体5の隙間からの酸素の侵入を遮断する構造となっている。

##### 【0014】

#### (正極)

本実施の形態において用いるマンガン乾電池の正極は、二酸化マンガンを主成分とする正極活物質に、導電性改良材として、炭素系物質、及び電解液を追加して作製することができる。二酸化マンガンの場合は、天然に産出する二酸化マンガン、化学的に処理した二酸化マンガン、及び電解により得られた電解二酸化マンガンなどを用いることができる。本発明においては、市販されているマンガン乾電池用二酸化マンガンであれば、いずれも採用することができる。

また、炭素系物質としては、アセチレンブラックや黒鉛など、通常電池の導電材料として用いられているものを採用することができる。

また、電解液としては、電池用電解液として知られているものを採用することができるが、後述のマンガン乾電池の電解液と同じものを用いることが好ましい。

#### 【0015】

(負極)

マンガン乾電池の負極は、亜鉛を負極活物質の主成分とし、これにビスマスを追加した負極材料を缶状に成形して負極容器として用いるものである。この負極材料には実質的に鉛を追加しないものであって、その負極容器を構成する材料の平均結晶粒径が、 $8 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とするものである。このような負極容器は、耐腐食性に優れているため、長寿命であるという特性を有する。

#### 【0016】

この本発明においては、亜鉛を負極活物質の主成分とし、ビスマスを追加した負極材料を、缶体に成形して負極容器として用いることを特徴としている。このビスマスは、鉛を使用することなく亜鉛の耐腐食性を改善する効果を発揮する。添加するビスマスの量は、 $0.01$ 質量%以上 $0.7$ 質量%以下が好ましく、さらに好ましくは、 $0.1$ 質量%以上 $0.7$ 質量%以下の範囲である。添加ビスマスの量が、 $0.01$ 質量%を下回った場合、正極活物質が電解二酸化マンガン場合では問題ないものの含有不純物の多い天然二酸化マンガンを用いた場合には耐食性が悪くなり実用的ではない。一方、ビスマスの量が上記範囲を上回った場合、添加量に比して耐腐食性改善の効果が得られなくなり、材料原価の上昇を招く点で好ましくない。また併用添加されるMgは $0.0003$ 質量%以上、 $0.003$ 質量%以下の範囲が好ましい。Mgの量が上記範囲を下回った場合従来と同じ硬度を出すという面で不都合であり、上記範囲を超えた場合には材料が硬くなりすぎて加工時の衝撃に対して脆くなり不都合である。

#### 【0017】

上記本発明の負極材料は次のようにして缶体に成形される。

すなわち、亜鉛にビスマスなどの添加成分を加え、鑄造によってインゴットを作成し、さらに圧延加工して、厚さ $4 \sim 8 \text{ mm}$ 程度の負極板を作製する。

次いで、この板状体から、円盤状、或いは六角板状のようなペレットを打ち抜き、これを丸孔のダイス中に配置し、材料の表面温度が $120 \sim 210^\circ\text{C}$ の範囲の温度において、円筒形のパンチを急速に圧入することにより、その衝撃力で亜鉛ペレットを、円筒形の電池容器に成形する。この時の印加圧力としては製缶加工できれば特に限定されるものでなく、一般的に用いられている条件でよい。例えば厚さ $6 \text{ mm}$ 、外形 $31 \text{ mm}$ のペレットを深絞りするのに $100 \text{ t}$ あれば充分である。

こうして成形した負極容器は、これを構成する負極缶の金属組織の平均粒径が、 $8 \sim 25 \mu\text{m}$ となり、成形時のクラックも少なく耐腐食性に優れた負極缶となる。

#### 【0018】

(電解液)

マンガン乾電池の電解液としては、塩化亜鉛あるいは塩化アンモニウムの水溶液が用いられる。また、これらは混合して用いてもよい。電解液としては、これらの化合物を純水に溶解して用いる。その濃度は、通常マンガン電池用に利用されている範囲であれば問題なく、一般に $20 \sim 30$ 質量%の塩化亜鉛溶液に $1 \sim 3$ 質量%の塩化アンモニウム溶液の混合液であればよい。この濃度範囲を逸脱した場合には、電池の耐漏液特性の悪化や放電特性の悪化を招くため好ましくない。

#### 【0019】

(セパレータ)

本実施の形態において用いられるセパレータとしては、クラフト紙のようなセパレータ用紙に、電解液を保持させるために、電解液を吸収して膨潤する糊剤を塗布して用いる。糊剤としては、天然澱粉あるいは化工澱粉、グアーガム、または合成糊剤などを用いることができる。マンガン乾電池においてセパレータは、正極と負極間に収められ、正極と負極の直接の接触を隔離するために配置する。

#### 【0020】

### (電池の製造方法)

本発明のマンガン乾電池は、例えば次のような方法によって製造することができるが、本発明のマンガン乾電池の製造方法はこれに限定されるものではなく、本発明の趣旨を損なわない限り、各種の変形が可能である。

#### 【0021】

二酸化マンガンを主要成分とする正極活物質にアセチレンブラックや黒鉛などの導電剤を計量し、乾式混合する。これに電解液を噴霧し、湿潤状態として湿式混合し正極合剤粉を形成する。

次いで、前記方法によって成形した負極容器の内壁に円筒状のセパレータ及び皿状底部絶縁紙を挿入し、その内部に成形した正極合剤を挿入する。この正極合剤上面に、合剤加圧つば紙を載置し、亜鉛缶、セパレータ、及び正極合剤が密着するように加圧する。その後、正極合剤の中心に正極集電棒となる炭素棒を加圧挿入し、正極から浸出した電解液でセパレータを湿潤させる。次いで合成樹脂性の封口板と炭素棒、亜鉛缶開口部端面と封口板と接着面に封口シール剤を塗着し亜鉛缶開口部に配設後、亜鉛缶の底部に負極端子となる底板と底リングを配設する。続いて熱収縮チューブで全体を被覆する。次いで炭素棒及び樹脂製封口に当接するように正極端子板を配設後、絶縁リングを介し外装缶全体をクリンプ封口して電池を製作する。

### 【実施例】

#### 【0022】

以下、本発明に係る実施例を詳細に説明する。不可避不純物を含み、純度99.99質量%の亜鉛地金に鉛を添加せず、ビスマス所定量添加した電池用負極亜鉛材料を得た。なお、亜鉛地金には不可避免的にppm単位の銅、鉄、カドミウム、鉛などの不純物が含有される。この亜鉛材料を圧延後、板状に得られた材料から所定寸法の亜鉛ペレットを得た。厚さ6mm、対角線上の長さが31mmの正六角形亜鉛ペレットを150±30℃に加熱しながら100tプレス成形し、厚さ0.35mmの有底円筒形の亜鉛缶を作製した。このとき押出し成形される材料の表面温度を測定横河電機(株)製デジタル放射温度計53004でレーザポイントを利用して測定した。作製後の亜鉛缶の出来具合を観察し、さらに顕微鏡にて表面状態、凹みやひび割れを観察した。さらに亜鉛缶の金属組織を観察し、クラックの発生有無および金属組織を調査した。次に得られた亜鉛缶を用いてR20形マンガン乾電池を作製した。以下これらの電池について、負極亜鉛材料の腐食試験、金属組織の結晶粒径の測定、及び電池による評価の各試験を行った。

#### 【0023】

##### (平均結晶粒径の測定方法)

以下、亜鉛負極缶の平均結晶粒径の測定方法について説明する。

亜鉛缶開口部より下向き15mmの部分の結晶組織を観察できるように亜鉛缶を切り出したものを試料とし、この部分の断面に構成されている亜鉛結晶粒の粒径を測定した。切り出された材料は、10%NaOH液による脱脂処理とアセトンによる脱脂処理をし、裁断部分が見えるようにエポキシ系接着剤(商品名:アラルダイト)で固定後、研磨し、その部分の金属組織を偏光顕微鏡で100倍に拡大し、デジタルスチルカメラで撮影した。結晶粒径の測定は画像データを基に一定線上に組織されている結晶粒径を計数しその部位における平均結晶粒径をNikon製Stage Micrometerで算出した。調査した試料数は5で、各々の試料につき10ヶ所の一定線に組織された結晶の平均粒径を求めた。また、ばらつきを計る目的で、それぞれの試料から得られた5ヶの測定結果(平均粒径)から標準誤差(Standard Error of Mean)を求めばらつきの指標とした。

##### (負極亜鉛缶の耐食性試験)

以下、亜鉛負極缶材料の耐食性試験について説明する。

押出し成形法で作製した亜鉛缶を切り出し腐食試験用試料(厚さ0.3mm、幅10.0mm、長さ50.0mm)とし、試料表面及び断面を#400, 600, 800, 100

0, 1200の紙やすりで鏡面になるまで研磨し、超音波洗浄器内で脱脂した。脱脂液として10質量%のNaOHを用いた脱脂処理と、アセトンを用いた脱脂処理とを行った。脱脂後の試料を精度0.1mgで秤量し、予め準備した電池用電解液に浸漬した。恒温水槽を用意し、45℃66時間後の試料重量減を腐食減量とした。試験に使用した電解液は25質量%の塩化亜鉛と2質量%の塩化アンモニウムからなる通常の電池用電解液に原子吸光光度計用Ni, Co, Cu標準溶液を一定量電解液に外部標準添加し電解液中のNi, Co, Cuの濃度が2.9ppm, 0.40ppm, 0.86ppmになるように調整した。また電解液中に存在する溶存酸素の影響を小さくする目的でアルゴンを用い10分間バブリング後、試験液とした。試料数6でその平均腐食減量値を求めた。

#### 【0024】

##### (3) 電池による評価

純度92%以上の電解二酸化マンガンを(不純物としての銅0.0005質量%以下、鉄0.02質量%以下、鉛0.0005質量%以下)50質量部、灰分0.01質量%以下のアセチレンブラック9質量部、および酸化亜鉛をよく混合し、これにニッケル、コバルト、銅の濃度が2.9ppm, 0.40ppm, 0.86ppmになるように調整した電解液電解液をそれぞれ49質量部加え、良く混合し3種類の均一な正極合剤を調整した。なお、この試験に使用した電解液は、26質量%の塩化亜鉛と、1.5質量%の塩化アンモニウムの混合物としたであり、調整された正極合剤は低級な天然二酸化マンガんに含有される不純物が製造後常温で1年を経て電解液に抽出される量に相当する。

#### 【0025】

また、セパレータとして、電解液保持用の化工澱粉として架橋エーテル化コーンスターチ澱粉をクラフト紙に塗布したものを用意し、前述の負極亜鉛材料を用いてR20形マンガ乾電池を作製した。添付の図は作製したマンガ乾電池図であり、1は負極亜鉛缶、2はセパレータ、3は正極合剤、4は集電用炭素棒、5は封口体、6は正極端子板、7は負極端子板、8は絶縁チューブ、9は外装缶である。また4の炭素棒周辺と5の封口体の接面にアスファルト系シール剤を塗布し、圧入された4の炭素と5の封口体の隙間からの酸素の侵入を遮断した。このように作製した電池を20℃±2℃の恒温槽に10日間貯蔵後さらに45℃で30日間恒温槽に貯蔵後、20℃±2℃の恒温室内で40Ω一日4時間の放電を実施し、1.1V時点での寿命性能を評価し、従来性能を100とした相対値を求めた。評価電池数は9個である。

#### 【0026】

(実施例1~8、比較例1~3及び参照例1, 2)

ビスマス、所定質量%添加した亜鉛負極材料を下記表に示す条件で缶体に成形し、クラック(割れ)の発生(試料数20)、結晶粒径、腐食減量及び一定条件における放電試験により電池寿命を測定した。その結果を表1に示す。

また、比較のために、缶体成形時の温度を本発明の範囲外の温度に設定して缶体を成形した電池、及び、ビスマスを添加しない負極材料を用いた電池についても同様に結晶粒径、腐食減量及び電池寿命を測定した。その結果を表1に併せて示す。

また、比較参照のため、担体成形時の温度を本発明の範囲外の温度に設定して缶体を成形した電池、及び従来からの鉛が0.2質量%添加された負極亜鉛缶を用いた電池(参照例1)と鉛を添加せずインジウムを0.01質量%添加した負極亜鉛缶を用いた電池(参照例2)についても同様に評価をした。

#### 【0027】



【表 1】

	ビスマス添加量 (Mg 添加量)	平均粒径	標準誤差	腐食減量	製缶時の 材料温度	クラック 発生数	寿命相 対値
参照例 1	—	30.3	1.17	4.8	180	0	100
参照例 2	—	26.7	1.23	21.0	210	6	66
実施例 1	0.1	20.6	0.92	3.8	162	0	101
実施例 2	0.3	12.7	0.049	2.0	211	0	101
実施例 3	0.5	10.8	0.033	1.3	203	0	101
実施例 4	0.7	7.8	0.023	1.1	182	0	102
実施例 5	0.8	7.7	0.033	1.1	118	0	101
実施例 6	0.3(Mg0.0003)	12.9	0.067	2.0	158	0	100
実施例 7	0.3(Mg0.002)	12.6	0.071	2.1	155	0	100
実施例 8	0.3(Mg0.003)	12.4	0.072	2.0	154	0	101
比較例 1	0.3(Mg0.004)	—	—	—	155	17	—
比較例 2	—	48.2	1.33	12.0	155	0	69

## 【0028】

その結果、本発明の実施例においては、腐食減量が、いずれも、3.9mg以下であり、これに対して、平均粒径が本発明の範囲外の例において、腐食減量が12.0mgであり、本実施例においては耐腐食性が大幅に改善されていることが明らかとなった。また、本発明の実施例においては、クラック発生も見られず、優れた加工性を示すことが明らかとなった。

また、本実施例の電池の寿命は、鉛を含有する亜鉛を用いた従来の電池と寿命において遜色がなかった。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0029】

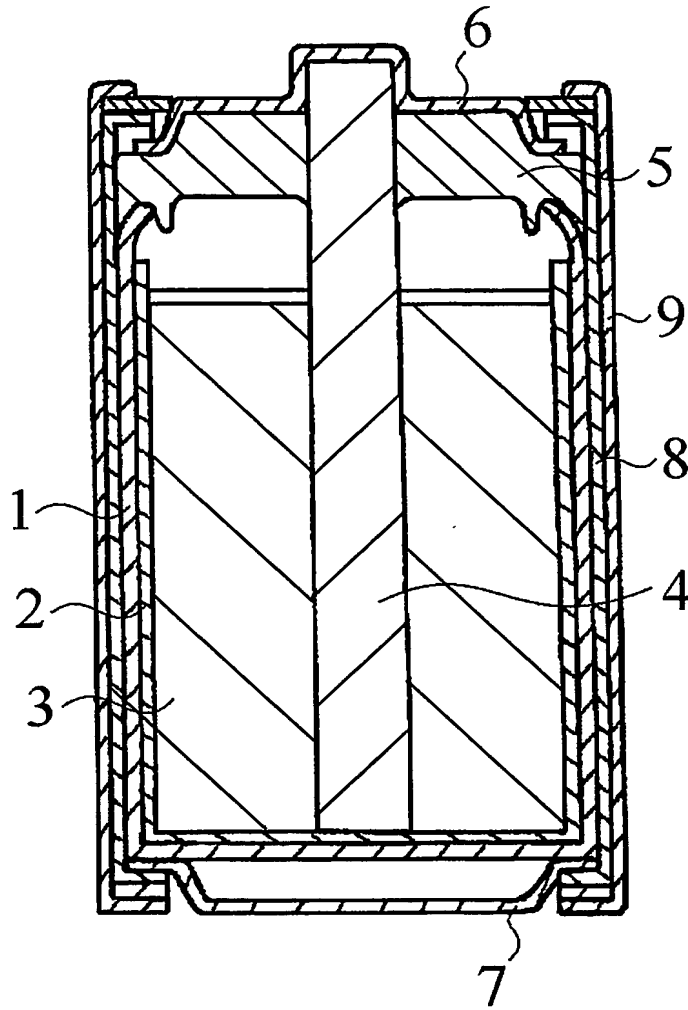
【図1】本発明を適用することができるマンガン乾電池の概略断面図である。

## 【符号の説明】

## 【0030】

- 1…負極亜鉛缶
- 2…セパレータ
- 3…正極合剤
- 4…集電用炭素棒
- 5…封口体
- 6…正極端子板
- 7…負極端子板
- 8…絶縁チューブ
- 9…外装缶

【書類名】 図面  
【図 1】



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 本発明者は、加工性及び耐腐食性の改善された信頼性の高い実用的な負極活物質材料およびマンガン乾電池を提供することを目的としている。

【解決手段】 本発明の電池用負極材料及びこれを用いたマンガン電池は、亜鉛を主成分とし、ビスマスを追加した、実質的に鉛を含有しない電池用負極材料であって、平均結晶粒径が、 $8 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲にあることを特徴とする。

このような電池用負極容器は、亜鉛にビスマスを追加した板状の亜鉛合金負極材料を、 $120^\circ\text{C} \sim 210^\circ\text{C}$ の温度でプレス成形することにより製造することができる。

前記電池用負極材料としては、亜鉛に添加するビスマスの添加量としては、 $0.01$ 質量%以上 $0.7$ 質量%以下であることが望ましい。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 4 3 1 3 4 4
受付番号	5 0 3 0 2 1 3 8 6 1 9
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 1 2 月 2 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年12月25日

特願 2 0 0 3 - 4 3 1 3 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 5 3 9 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住 所  
氏 名

1 9 9 0 年 8 月 8 日  
新規登録  
東京都品川区南品川 3 丁目 4 番 1 0 号  
東芝電池株式会社